

(27)

51

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-100536

(43)Date of publication of application : 02.04.1992

(51)Int.Cl.

B01J 13/00
A23L 1/035
A61K 7/00
A61K 9/113

(21)Application number : 02-215881

(71)Applicant : MEIJI MILK PROD CO LTD

(22)Date of filing : 17.08.1990

(72)Inventor : TAKAHASHI YASUYUKI
USUI MASAKATSU

(54) W/O/W TYPE COMPOSITE EMULSION AND PREPARATION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a W/O/W type composite emulsion wherein a particle size is fine and uniform and the size and encapsulating amount of inner water are also uniform by together using a porous membrane having pores and polyglycerine condensed ricinoleic ester.

CONSTITUTION: A W/O composition prepared using polyglycerine condensed ricinoleic ester is dispersed in outer water through a porous membrane having pores or water is further dispersed in the W/O composition to generate phase reversal of emulsion to prepare a fine and uniform W/O/W composite emulsion. The obtained W/O/W composite emulsion is characterized by that 95% or more of particles is present within the range of 0.5-1.5 times a mean particle size in all of the number mean, the wt. mean and the area mean and 95% or more of an inner water phase is present within the range of 0.5-1.5 times the mean particle size and the amount of the waterdrop encapsulated in an individual fat globule is also uniform.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-100536

⑮ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)4月2日

B 01 J 13/00
A 23 L 1/035
A 61 K 7/00

A 6345-4G
6977-4B
N 9051-4C
C 9051-4C
J 9051-4C
7624-4C

9/113

審査請求 未請求 請求項の数 9 (全6頁)

⑭ 発明の名称 W/O/W型複合エマルジョン及びその製造法

⑯ 特 願 平2-215881

⑰ 出 願 平2(1990)8月17日

⑱ 発 明 者 高 橋 康 之 東京都東村山市栄町1-21-3 明治乳業株式会社中央研
究所内
⑲ 発 明 者 白 井 雅 克 東京都東村山市栄町1-21-3 明治乳業株式会社中央研
究所内
⑳ 出 願 人 明 治 乳 業 株 式 有 限 公 司 東京都中央区京橋2丁目3番6号
㉑ 代 理 人 弁 理 士 戸 田 親 男

明 細 書

1. 発明の名称

W/O/W型複合エマルジョン及びその製造法

2. 特許請求の範囲

- (1) 細孔を有する多孔質膜とポリグリセリン縮合リシノレイン酸エステルを併用することを特徴とするW/O/W型複合エマルジョンの製造法。
- (2) ポリグリセリン縮合リシノレイン酸エステルを用いて調製したW/O組成物を細孔を有する多孔質膜を用いて外水相中に分散させることを特徴とする請求項1に記載のW/O/W型複合エマルジョンの製造法。
- (3) ポリグリセリン縮合リシノレイン酸エステルを用いて調製したW/O組成物に、多孔質膜を用いて更に水相を分散させ転相させることを特徴とする請求項1に記載のW/O/W型複合エマルジョンの製造法。
- (4) 細孔を有する多孔質膜を用いて、ポリグリセリン縮合リシノレイン酸エステルを溶解した油相中に水相を分散せしめたエマルジョン、ある

いは、ポリグリセリン縮合リシノレイン酸エステルを均一に分散させた水相を油相に分散せしめたエマルジョンを、W/O組成物として用いることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のW/O/W型複合エマルジョンの製造法。

- (5) 細孔を有する多孔質膜を用いて、ポリグリセリン縮合リシノレイン酸エステルを溶解した油相を水相に分散させ転相せしめたエマルジョン、あるいはポリグリセリン縮合リシノレイン酸エステルを分散させた水相に油相を分散させ転相せしめたエマルジョンを、W/O組成物として用いることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のW/O/W型複合エマルジョンの製造法。
- (6) 細孔を有する多孔質膜として、ガラス多孔質膜を使用することを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載のW/O/W型複合エマルジョンの製造法。
- (7) 細孔を有する多孔質膜として、その表面を疎

水修飾したガラス多孔質膜を使用することを特徴とする請求項6に記載のW/O/W型複合エマルジョンの製造法。

- (8) 細孔を有する多孔質膜とポリグリセリン縮合リシノレイン酸エステルとを併用して製造してなり、粒子の95%以上が個数平均、重量平均、面積平均のいずれにおいても平均粒子径の0.5倍から1.5倍の間に存在することを特徴とするW/O/W型複合エマルジョン。
- (9) 細孔を有する多孔質膜とポリグリセリン縮合リシノレイン酸エステルとを併用して製造してなり、内水相の95%以上が平均粒子径の0.5倍から1.5倍の間に存在し、かつ個々の脂肪球内に封入される水滴の量が均一であることを特徴とするW/O/W型複合エマルジョン。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、W/O/W型複合エマルジョン及びその製造法に関するものであり、本発明に係るW/O/W型複合エマルジョンは、化粧品、医薬品

にもかかわらず、生成した複合エマルジョンの粒子径は微細且つ均一に揃っており、そのうえ内水の大きさ及び封入量も均一に揃っている従来未知のW/O/W型複合エマルジョンを、簡単な操作で製造する目的でなされたものである。

そこで上記目的達成のために各方面から研究の結果、ポリグリセリン縮合リシノレイン酸エステルを使用して調製したW/O組成物を細孔を有する多孔質膜を通して外水中に分散させる、あるいはW/O組成物中に水を更に分散させて転相させることで、微小で均一なW/O/W型複合エマルジョンが得られる、という新知見を得、この新知見を基礎として更に研究の結果、本発明は完成されたのである。

すなわち本発明は、W/O/W型複合エマルジョンの調製をポリグリセリン縮合リシノレイン酸エステルと細孔を有する多孔質膜を併用して行うことを基本的技術思想とするものである。

以下、本発明を更に詳しく説明することとする。本発明においては先ずはじめに、水、油脂及び

や飲食品をはじめとする各種の産業分野において有用である。

(従来の技術及び問題点)

W/O/W型複合エマルジョンの調製にあたり、本発明者らは、ポリグリセリン縮合リシノレイン酸エステルを使用することにより、生成率が高くしかも安定性にすぐれたエマルジョンを創製するのに成功し、(特開昭60-16546号)、食品の製造技術分野において利用している。

しかしながら、上記発明は未だ完全なものではなく、生成する複合エマルジョンの粒子径の分布の幅を小さくするには、従来の均質化機を使用した均質化では限界がある。また微細なエマルジョンを得ようとする程せん断の強度、時間共により多く必要となり内水の放出の度合が大きくなるため、大きい脂肪球程内水が入り易く、小さい脂肪球程内水が入りにくい傾向がある。

(問題点を解決するための手段)

本発明はこれらの欠点を一挙に解決するためになされたものであって、少量の乳化剤を使用する

乳化剤を用いて1次乳化を行ってW/O型エマルジョンとする。この場合、水には各種添加物、添加料等を加えて水相としておいてもよく、また加温しておいてもよい。油脂としては、油脂、脂肪酸等の油性物質であればいかなるものでもよいが、硬化油を用いる場合は、加温溶解して使用する。油脂には乳化剤を溶解せしめて油相としてもよいし、また水又は水相に乳化剤を分散せしめてもよいし、必要あれば水相及び油相の双方に乳化剤を添加してもよい。

本発明においては、乳化剤としてポリグリセリン縮合リシノレイン酸エステルを使用する。ポリグリセリン縮合リシノレイン酸エステルとしては、テトラグリセリン縮合リシノレイン酸エステル、ヘキサグリセリン縮合リシノレイン酸エステル、デカグリセリン縮合リシノレイン酸エステルなどがあるが、これらのいずれでもよく、また混合物でもよい。

この乳化剤は、上記のようにW/O型エマルジョンを製造するための1次乳化の際に使用するも

のであるが、必要あれば W/O/W 型複合エマルジョンを製造するための 2 次乳化の際にも使用可能である。乳化剤は、対油 0.1~5%、好ましくは 0.7~2.5%、更に好ましくは 1.0~2.3% 添加、混合される。対水の場合もこれに準じて行う。本発明においては乳化剤としてポリグリセリン縮合リシノレイン酸エステルを使用しなければならないが、更に他の親水性及び/又は親油性乳化剤の併用を妨げるものではない。

本発明においては、W/O 型エマルジョンを製造するのに 2 つの方法がある。第 1 は、油脂に水相を逐次添加混合して、直接 W/O 型のエマルジョンとする方法であり、第 2 は水相に油相を逐次添加混合して、まず O/W 型のエマルジョンとし、これをよく攪拌して転相を起させて、W/O 型のエマルジョンとする方法である。

これらの方法を実施するには、常法にしたがって乳化機を使用して行ってもよいが、細孔を有する多孔質膜を利用してよい。特に、多孔質膜と乳化剤としてポリグリセリン縮合リシノレイン酸

エステルを併用することにより、上述のいずれの方法によっても微細水滴を有する W/O 型エマルジョンを得ることができるが、転相による第 2 の方法によれば、更に微細で均一な水滴が得られる。微細な乳化物を得るには、一度に多量混合しない方が好ましく、また油脂と水との使用比率は、油脂：水 = 3 : 1 ~ 1 : 3 程度の割合とするのが好適であるが、上記範囲のみに限定されるものではない。

上記したように、均一な細孔を有する多孔質膜を用いてエマルジョンの調製を行うと、特に粒子径の分布幅の狭い均一なエマルジョンが得られる。

本発明で使用する多孔質膜としては、平均細孔径が $1.0\mu\text{m}$ 以下であり全細孔の 80% 以上が平均細孔径の 0.8~1.2 倍の間に存在するものが好適である。したがって、多孔質ガラス、その(アミノ)シラン誘導体、活性炭、酸性白土、カオリナイト、ベントナイト、アルミナ、シリカゲル、ヒドロキシルアパタイトその他の無機ないし有機多孔体が広く使用でき、特に上記要件に適合するものであ

れば更に有利に使用することができる。

多孔質膜の好適例としては、シラス多孔質ガラス(略称 SPG: 富崎県工業試験場)からなる SPG 膜が挙げられる。SPG 膜は、強度、細孔径の均一性等の面で特にすぐれているので、本発明で使用するのに好適である。SPG 膜としては、アミノシラン化したり、オクタデシルシリル化や、トリメチルシリル化して疎水修飾したものを使用してもよい。

1 次乳化終了後、2 次乳化を行うのであるが、本発明においては、2 次乳化は上記した多孔質膜を用いて実施するものである。すなわち、ポリグリセリン縮合リシノレイン酸エステルを用いて調製した W/O 組成物(1 次乳化)を 2 次乳化して W/O/W 型複合エマルジョンを製造するに際して、本発明においては、該 W/O 組成物を多孔質膜を用いて外水相中に分散せしめる方法、及び該 W/O 組成物に、多孔質膜を用いて更に水相を分散させ転相させる方法のいずれか又は両方によって、目的とする W/O/W 型複合エマルジョンを得るのである。

なお本発明において、細孔を有する多孔質膜の使用は W/O 組成物の外水への分散に使用することのみに制限されず、油相への水相の添加、水相への油相の添加、W/O 組成物への水相の添加にも使用される。

このようにして得られた W/O/W 型複合エマルジョンは、粒子の 95% 以上が個数平均、重量平均、面積平均のいずれにおいても平均粒子径の 0.5~1.5 倍の間に存在するものであり、また、内水相の 95% 以上が平均粒子径の 0.5~1.5 倍の間に存在し且つ個々の脂肪球内に封入される水滴の量も均一であって、所期の目的を充分に達成しうるものである。

従来の均質化方法では微細なエマルジョンを得ようとする程封入される内水の滴数は減少し、大きさが不均一になる傾向があった。

しかしながら本発明のように、細孔を有する多孔質膜による乳化法では W/O 組成物を所望の粒子径に一段階で揃えるためせん断中の内水の放出の可能性は非常に小さく、更に生成率の高い W/O

O/W型複合エマルションを得ることができる。個々のエマルション粒子を見ると、封入された内水の滴数、大きさが従来法と比較してより均一となり、各々の粒子中に含まれる薬剤量が均一となるという利点がある。

また、生成したW/O/W型複合エマルションの粒子径と比重が均一であるので、粒子径差に由来する凝集、合一による乳化の不安定化の度合が非常に小さくなる。

そして生成するW/O/W型複合エマルションの粒子径は使用する多孔質膜の細孔径によって調節できるので、所望するW/O/W型複合エマルションが自由にコントロールしながら製造、入手できる。

以下、本発明を試験例及び実施例により更に詳しく説明する。

試験例 1

50℃のコーンサラダ油に乳化剤として、ポリグリセリン縮合リシノレイン酸エステル、デカグリセリンデカオレート、ソルビタンモノオレートを

対油 2.0%添加し、混合溶解した。このもの200gと50℃の水 100gを混合し高速攪拌機(バイオミキサー)で10,000rpmで攪拌し、超音波処理した。

得られたW/O組成物を、従来法又は多孔質膜を用いて、ナトリウムカゼイネート 3.0%添加した外水相500gに分散させW/O/W型複合エマルションを得た。得られた結果を表1に示す。従来法としては、W/O組成物添加後に羽根攪拌を行った後均質化機(ホモゲナイザー)を使用して均質化を行った。

多孔質膜としてはSPG膜の細孔径 0.7 μ mのものを使用した。表1からわかる通り、従来通りの均質化方法によった場合に比較してガラス多孔質膜を使用した場合の方が、極端に粒子径が均一に揃っていることがわかる。また、均質化時内水の合一及び放出の程度が小さいため、内水の大きさ、封入量がより均一となることがわかる。また、W/O/W型複合エマルションの調製にはポリグリセリン縮合リシノレイン酸エステルと多孔質ガラス膜を併用することが、非常に効果的であること

がわかる。

表1 調製法および乳化剤の影響

	1	2	3	4	5	6
ホモゲナイザー	○	○	○			
ガラス多孔質膜				○	○	○
ポリグリセリン縮合リシノレイン酸エステル	○			○		
デカグリセリンデカオレート		○			○	
ソルビタンモノオレート			○			○
平均粒子径(μm)	2.6	2.9	2.7	2.8	2.8	2.8
粒子径分布(%)						
0~1.0μm	5.0	7.0	13.0	0	0	0
1.0~2.0	20.0	13.0	22.0	0	3.0	5.0
2.0~3.0	48.0	47.0	20.0	96.0	92.0	88.0
3.0~4.0	12.0	21.0	22.0	4.0	5.0	7.0
4.0~7.0	10.0	12.0	23.0	0	0	0
W/O/W生成率(%)	80.0	83.0	35.5	96.0	84.0	36.0
内水の大きさと封入滴数	B	C	C	A	B	B

内水の大きさと封入量

	大 き さ	封 入 量
A	ほとんど均一	ほとんど均一
B	平均の0.5~1.5倍に入る。	平均の0.5~1.5倍に入る。
C	平均の0.5~1.5倍に入らず。	平均の0.5~1.5倍に入らず。

以下の試験例においても同じ。

試験例 2

乳化剤としてポリグリセリン縮合リシノレイン酸エステルを使用して試験例 1 と同様に調製した W/O 組成物を、細孔径の異なる多孔質ガラス膜を通して W/O/W 型複合エマルションを調製した。その結果を表 2 に示す。表 2 には比較の為に、SPG 膜で調製したエマルションと同程度の平均粒子径となるように従来通りの均質化方法で調製した結果も同時に示した。表 2 からわかる通りガラス多孔質膜の細孔径を変化させると、高い生成率は保持したまま平均粒子径を変化させることができ、また、同じ平均粒子径をもつ従来通りの均質化方法に比較して、粒子径の分布は非常に小さいものとなっており、所望の大きさの粒子が自由に調製することができることがわかる。

表 2

	ガラス多孔質膜細孔径(μm)	ホモゲナイザー使用							
		1	2	3	4	5	6	7	8
平均粒子径(μm)	4.0	0	0	2.0	1.4	1.0	5.0	14.0	30.0
粒子径分布(%)									
0~1.0μm	0	0	0	1.0	0.5	1.0	5.0	14.0	30.0
1.0~2.0	0	0	1.0	48.0	99.0	7.0	20.0	32.0	63.0
2.0~3.0	0.5	96.0	96.0	49.5	0.5	17.0	48.0	44.0	6.5
3.0~4.0	67.5	3.0	3.0	1.5	0	19.0	12.0	9.5	0.5
4.0~7.0	32.0	0	0	0	0	45.0	10.0	0.5	0
7.0~15.0	0	0	0	0	0	11.0	0	0	0
W/O/W生成率(%)	97.0	96.0	96.0	94.0	92.0	90.0	90.0	90.0	85.0
内水の大きさと封入量	A	A	A	A	A	A	A	A-B	A-B

試験例 3

50℃のコーンサラダ油に乳化剤として、ポリグリセリン縮合リシノレイン酸エステル 2.0%を添加し、混合、溶解した。このものに、疎水修飾（オクタデシルシリル化及びトリメチルシリル化）を施したガラス多孔質膜を通して水を分散させ、W/O組成物を得た。得られたW/O組成物をガラス多孔質膜を用いて外水中に分散させW/O/W型複合エマルションを得た。その結果を表3に示す。

表 3

平均粒子径 (μm)	4.0
粒子径分布 (%)	
0~1.0 μm	0
1.0~2.0	0
2.0~3.0	1.0
3.0~4.0	78.0
4.0~7.0	21.0
7.0~15.0	0
W/O/W生成率(%)	97.0
内水の大きさ封入量	平均0.8 μm A

疎水処理SPG膜 細孔径 0.28 μm
SPG膜 細孔径 1.0 μm

実施例 1

50℃のコーンサラダ油 1000gにポリグリセリン縮合リシノレイン酸エステル30gを混合、溶解し、得られた油相 600gにバイオミキサー10,000rpmの攪拌下で50℃の水400g添加し、超音波処理を行って1000gのW/O組成物を得た。
得られたW/O組成物を平均細孔径 0.5 μmのSPG

膜を通して、980gの水に 20gのナトリウムカゼイネートを溶解するとともに50℃に加熱した外水相中に圧入し、脂肪率30%のW/O/W型複合エマルションを得た。得られたW/O/W型複合エマルションは、生成率 95.5%で平均の粒子径は2.1 μmであり、1.0~3.0 μmの間に全体の99.5%が存在していた。また内水の粒子径は極めて均一であり、その封入数も、ほぼ一定であった。

(発明の効果)

本発明によりはじめて微細にして粒子径の揃ったW/O/W型複合エマルションを工業的に製造することが可能となった。しかも得られたエマルションは、その内水の粒子径も極めて均一且つその封入数もほぼ一定であり、各粒子中に均一に薬剤等を含有させることができるので、きめが細かく接触感もきわめてなめらかである特性とも相まって、医薬、化粧品、飲食品等各種の技術分野で重用されるものである。

代理人 弁理士 戸 田 眞 男